

特 許 公 報

昭53-14914

⑪ Int.Cl.<sup>2</sup> 識別記号 ⑫日本分類 庁内整理番号 ⑬公告 昭和53年(1978) 5月20日  
H 01 L 21/18 99(5) A 1 6370-57  
H 01 L 31/04 99(5) A 04 6370-57  
99(5) J 41 6655-57 発明の数 1

(全 2 頁)

1

2

⑭板状シリコンの製造方法

⑮特 願 昭50-120736

⑯出 願 昭50(1975)10月8日

公 開 昭52-45868

⑰昭52(1977)4月11日

⑱発 明 者 伊藤晴夫

国分寺市東恋ヶ窪1の280株式  
会社日立製作所中央研究所内

同 斉藤忠

同所

同 藤迫光紀

同所

同 皆川重量

同所

同 徳山巖

同所

⑲出 願 人 工業技術院長

⑳特許請求の範囲

1 シリコン粉末を加圧成形して圧粉体を作成し、その後該圧粉体を加熱して焼結する方法においてシリコン粉末に、Al、Ga、In、Sn、Au、Ni、Mn、Fe、Co、Pd、Pt、Ti、Cr、Vなどの金属粉末を添加混合することにより、粒成長を促進させることを特徴とする板状シリコンの製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は、板状シリコンの製造方法に関する。

現在、シリコンを用いる半導体装置では単結晶インゴットをスライスしたウエーハが用いられている。たとえば、太陽電池の場合チヨクラルスキー法または浮遊帯法で作成した単結晶シリコンインゴットをスライスしたウエーハを用い該ウエーハにp-n接合を形成したものが使用されている。これが、太陽電池のコスト(約3万円/ワット)が高いつつの要因となっており、地上設置を目的とした安価な光電気変換装置として現状の太陽電

池を使用することはできない。

安価な板状シリコンを作成する方法として、多結晶インゴットをスライスする方法があるが、単結晶ウエーハと同様インゴットの約50%以上の損失をとまうし又インゴットの径にも制限があり任意の大きさの板状シリコンを安価に作成することは困難である。他の方法として、化学蒸着法によりシリコン以外の金属または黒鉛板上にシリコンを析出させる方法が知られている。しかし、金属板を基板とした場合、基板金属がシリコン中へ拡散して電気的性質を著しく悪化させたり、また一般に金属板の熱膨張係数がシリコンより大きい膜が剥離しやすいなどの欠点があるが、黒鉛板の場合は、上記金属板の様な欠点を持たない。本発明の目的は、比較的簡単で安価な板状シリコンの製造にある。また、他の目的は、シリコン以外の物質からなる基板を使用せずに比較的厚い板を製造する方法に関する。とくに太陽電池の場合、シリコンの吸収係数から計算すると、100μm以上の膜厚を用いることが必要とされる。

発明者らは、上記の目的を達成するために、先に、粉末冶金法を板状シリコン製造に適用した。

本発明は、その改良法として、シリコン粉末に、Al、Ga、In、Sn、Au、Ni、Mn、Fe、Co、Pd、Pt、Ti、Cr、Vなどの金属の粉末を添加混合することにより粒成長を促進させるものである。

以下、本発明を実施例にて詳細に説明する。

実施例 1

本実施例は、板状シリコンの製造方法に関する。まず、シリコンインゴットを粉砕し、粒度約3ミクロンの粉末を作成した。該シリコン粉末に、同程度の粒度を有するSn粉末を5wt%加え充分混合した後、超硬金属で出来た治具に挿入し、約0.5t/cm<sup>2</sup>の圧力でプレスし圧粉体を作成した。該圧粉体を精製水素流通中の電気炉に入れ、1300℃に昇温し1時間保ち焼結した。作成した板状シリコンは、気孔率約2.5%で比抵抗1Ω・

3

cmのP型であつた。

#### 実施例 2

実施例1で作成したp型板状シリコンにホウ素拡散を行ない、比抵抗を $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ まで低下させた。

つぎに該p型板状シリコン基板の表面を研磨し、 $\text{HNO}_3$ - $\text{HF}$ - $\text{CH}_3\text{COOH}$ 系液でエッチングした。精製水素流通中の石英管に基板を挿入し、 $1000^\circ\text{C}$ に加熱した。その後、p型不純物であるジボランを含有するシランガスを流し比抵抗 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ のp型層を $20 \mu\text{m}$ 成長させ、引続きホスフィンガスを含有するシランガスを流し該p型層上に比抵抗 $0.002 \Omega \cdot \text{cm}$ のn型層を $0.5 \mu\text{m}$ 成長させた。該n型層上にアルミニウムの格子状電極を、p型基板にアルミニウム電極を蒸着して太陽電池を作成した結果、 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ の光照射強度下で、開放端電圧 $0.4 \text{ V}$ 、短絡電流 $14 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、光電変換効率2%の値を得た。

#### 実施例 3

粒度3ミクロンのシリコン粉末に、同程度の粒度を有するAl粉末5wt%を加え充分混合した後、超硬金属で出来た治具に挿入し、約 $0.5 \text{ t}/\text{cm}^2$ の圧力でプレスし圧粉体を作成した。該圧粉体を精製水素流通中の電気炉に入れ、 $1300^\circ\text{C}$ に昇温し1時間保ち焼結した。作成した板状シリコンは、

25 気孔率約3%で比抵抗 $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ のp型であつた。該p型板状シリコンを基板とし、実施例2同様p型層およびn型層を成長し、太陽電池を作成した結果、 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ の光照射強度下で、開放端電圧 $0.4 \text{ V}$ 短絡電流 $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、光電変換効

率2%の値を得た。  
以上説明したごとく低融点金属粉末を混合することにより、同一条件(焼結温度 $1300^\circ\text{C}$ 、焼結時間1時間)下で、シリコン単独焼結の場合に比べ気孔率を3~4倍低下させることができた。なおシリコン単独焼結の場合と同じ気孔率(10%)および結晶粒の大きさを得るには、焼結温度

4

は $1200^\circ\text{C}$ で充分であつた。したがつて、シリコン単独焼結の場合、太陽電池用基板として用いるためには、さらに融点近傍での帯域溶解を行なう必要があるが、低融点金属粉末を混合する本発明の方法では、 $1300^\circ\text{C}$ の焼結後ただちに基板として使用できる。

以上、粉末冶金法を適用することにより、著しく安価な板状シリコンおよび太陽電池の製造が可能になつた。その理由は、板状にする工程で原料シリコンの損失が著しく少ないためである。さらに本発明は、低融点金属の混合により焼結温度を低下できることから、電力消費の面からも低価格化に寄与する。粉末シリコンの原料として、粗製の金属シリコンを用いれば半導体用多結晶インゴットウエーハや単結晶ウエーハに比べ格段にコストを下げる事が可能である。さらに、他の利点は、自由な形状の板を製造できることにあり、とくに太陽電池では従来の円形または半円形状電池に比べ有効な面積が大きくとれコスト低下に寄与する。

本発明を主として太陽電池につき説明したが、他の半導体装置、とくに価格が問題となる半導体装置の製造に対し本発明が有効であることは言う迄もない。

ここで選択しうる金属は、Al、Ga、InおよびSnのような低融点金属で、その液相にSiを溶解するもの、あるいは、Au、Ni、Mn、Fe、Co、Pd、Pt、Ti、Cr、VのようにSiと共融化合物を作り、その共融化合物の液相中にSiが溶解するときのものである。このような金属の混合は液相存在下の焼結をもたらす。液相流動に基づく質量移動は固相拡散に比べて著しく速いこと、および液相中における原子の拡散係数が大きいために界面における反応や粒子間の質量移動が固相焼結に比べて速いことなどにより、短時間に粒成長がおり高比重の焼結体が得られる。

Japanese Patent publication No.53-14914 (B)

Published on May 20, 1978

(Whole English Translation)

[Title of the Invention]

METHOD OF MANUFACTURING PLATE-SHAPED SILICON

\*Patent Application No.50-120736 filed on October 8, 1975

\*Patent Application Laid-Open No.52- 45868 published on April 11, 1977

\*Applicant: Hitachi, Ltd.

[Scope of Claim]

1. A method of manufacturing plate-shaped silicon by pressure-molding silicon powders to prepare a pressurized powder body, and then, heating and sintering the pressurized powder body, characterized in that

particle growth is accelerated by adding metal powders of Al, Ga, In, Sn, Au, Ni, Mn, Fe, Co, Pd, Pt, Ti, Cr, V into the silicon powders to be mixed together.

[Detailed Description of the Invention]

The present invention relates to a method of manufacturing plate-shaped silicon.

At present, a wafer obtained by slicing a single crystal ingot is used for a semiconductor device in which silicon is used. For example, in the case of a solar cell, a wafer obtained by slicing a single crystal ingot prepared by Czochralski method or a floating zone method is used, the wafer being formed by p-n junction. This leads to one reason for high-cost of a solar cell (e.g. approximately 30,000 Japanese yen/watt). Thus, such an existing solar cell cannot be used as a low-cost photoelectric conversion device for the purpose of being ground-based.

One example raised for a method of preparing low-cost plate-shaped silicon is a method of slicing a polycrystal ingot. However, according to the case of the polycrystal ingot, approximately not less than 50 % of the ingot is lost as well as the case of single crystal wafer. Also, a particle size of the ingot is limited. As a result, it is difficult to prepare plate-shaped silicon having any

desired size at low cost. An alternative method may be a commonly known method of depositing silicon on a plate made of a metal which is not silicon or made of graphite by a chemical evaporation method. However, when the metal plate is used as a substrate, the metal of the substrate is diffused into silicon, thereby resulting in defects of serious deterioration in electric characteristics, or occurrence of film separation caused by a generally larger thermal expansion coefficient of the metal plate. To the contrary, in the case of the graphite plate, there are no such defects as those of the metal plate.

An object of the present invention is to relatively easily manufacture plate-shaped silicon at lower cost. Then, another object of the present invention relates to a method of manufacturing a relatively thicker plate without use of a substrate which is not silicon. Particularly, a film thickness of not less than 100  $\mu\text{m}$  needs to be used for a solar cell, according to calculation based on an absorbing coefficient of the silicon.

The present inventors preliminarily applied powder metallurgy method to manufacturing of the plate-shaped silicon.

As an improved method thereof, the present invention is intended for accelerating particle growth by adding metal powders, Al, Ga, In, Sn, Au, Ni, Mn, Fe, Co, Pd, Pt, Ti, Cr, V etc., into silicon powders to be mixed together.

Hereinafter, the present invention will be concretely described by Examples.

#### Example 1

Example 1 relates to a method of manufacturing plate-shaped silicon. First of all, a silicon ingot was smashed to prepare silicon powders each having a particle size of approximately 3 micron. Into the silicon powders, 5 wt % of Sn powders having the same particle size were added, and then, mixed together with the silicon powders sufficiently. After that, the obtained mixture was inserted into a jig made of a super hard metal so as to prepare a pressurized powder body by pressing the mixture at a pressure of approximately 0.5 t/cm<sup>2</sup>. Then, the pressurized powder body was inserted into an electric furnace containing flowing refined hydrogen therein, heated to be 1300 °C, and kept in that state for one hour so as to be sintered. The prepared plate-shaped silicon was a p type -silicon having a resistivity of 1  $\Omega$  and a porosity of approximately 2.5 %.

#### Example 2

By boron diffusion into the p typed-silicon prepared in Example 1, the

resistivity was decreased to  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ .

Then, a surface of the p-typed silicon substrate was polished and etched with  $\text{HNO}_3\text{-HF-CH}_3\text{COOH}$ -based solution.

The substrate was inserted into a silica tube containing flowing refined hydrogen therein, and was heated to be  $1000^\circ\text{C}$ . After that, silane gas containing a p-typed impure substance, diborane, was poured into the tube so as to make a p-typed layer having a resistivity of  $1 \Omega \cdot \text{cm}$  grow by  $20 \mu\text{m}$  on the substrate. Continuously, silane gas containing phosphine gas was poured into the glass so as to make an n-typed layer having a resistivity of  $0.002 \Omega \cdot \text{cm}$  grow by  $0.5 \mu\text{m}$  on the p-typed layer. A lattice electrode made of aluminum was deposited on the n-typed layer by vaporization, while an electrode made of aluminum was deposited on the p-typed layer by vaporization, thereby preparing a solar cell. As a result, obtained values were an open end voltage of  $0.4\text{V}$ , a short circuit current of  $14 \text{ mA/cm}^2$ , and a photoelectric conversion efficiency of 2 %.

#### Example 3

Into silicon powders each having a particle size of 3 micron, 5 wt % of Al powders having the same particle size were added to be mixed together with the silicon powders sufficiently. After that, the obtained mixture was inserted into a jig made of a super hard metal so as to prepare a pressurized powder body by pressing the mixture at a pressure of approximately  $0.5 \text{ t/cm}^2$ . Then, the pressurized powder body was inserted into an electric furnace containing flowing refined hydrogen therein, heated to be  $1300^\circ\text{C}$ , and kept in that state for one hour so as to be sintered. The prepared plate-shaped silicon was a p typed-silicon having a resistivity of  $0.5 \Omega$  and a porosity of approximately 3 %.

The p-typed plate-shaped silicon was used as a substrate, and then, a p-typed layer and an n-typed layer were grown thereon in the same manner as Example 2, thereby preparing a solar cell. As a result, obtained values were an open end voltage of  $0.4\text{V}$ , a short circuit current of  $15 \text{ mA/cm}^2$ , and a light-electricity conversion rate of 2 %.

As explained above, three or four times decrease in the porosity was realized by mixing low-melting metal powders in comparison with sintering silicon solely, under the same conditions (namely, at the sintering temperature of  $1300^\circ\text{C}$  and the sintering time of 1 hour.) Here, the sintering temperature of only  $1200^\circ\text{C}$  was sufficient so as to obtain the same porosity (10%) and the same crystal particle size as those in the case of sintering silicon solely. In other words, when the silicon is solely sintered and a substrate obtained by the

sintering is used as a substrate for a solar cell, it is necessary to perform zone melting in the vicinity of melting points. To the contrary, according to the method of the present invention of mixing low melting metal powders, a substance to be obtained can be used as a substrate immediately after being sintered at 1300 °C.

Consequently, notably lower-cost plate-shaped silicon and of a solar cell can be manufactured by appropriately using the powder metallurgy method owing to a significant decrease in loss of the raw material, silicon, during the step of making the silicon plate-shaped. Furthermore, according to the present invention, the sintering temperature also can be lowered by mixing a low-melting metal, thereby contributing to cost reduction from the aspect of electricity consumption. As a raw material of powdered-silicon, crude metal silicon may be used. Using such crude metal silicon can achieve remarkable cost-reduction, in comparison with using polycrystal ingot wafer or single crystal ingot wafer for a semiconductor device. Additionally, another advantage is that a plate in any desired shape can be manufactured. Especially, such a desired shaped-plate can realize a larger effective area than a conventional round shape or half-round shape, thereby contributing to cost reduction.

The present invention has been mainly explained with examples of using a solar cell. There is no need to say, however, the present invention can be effective for manufacturing other semiconductor devices, especially, semiconductor devices having cost issue.

Here, candidate metals for selection may be low-melting metals, for example, Al, Ga, In and Sn, having a liquid phase in which Si dissolves. Or such metals may be the ones, for example, Au, Ni, Mn, Fe, Co, Pd, Pt, Ti, Cr, V, for preparing a eutectic composition by being mixed with Si, the prepared eutectic composition having a liquid phase in which Si dissolves. Such mixture of the metals brings sintering under the existence of the liquid phase. In this case, mass-transfer based on liquid phase flow is notably rapider than the mass-transfer based on solid phase fusion. Furthermore, reaction on a boundary surface and mass-transfer between the particles are rapider in comparison with the case of solid phase sintering, owing to larger diffusion coefficient of the atom in the liquid phase. As a result, particle growth can be achieved in a shorter time, and a sintering body having higher density can be obtained.